

GP298-10 (4) o

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

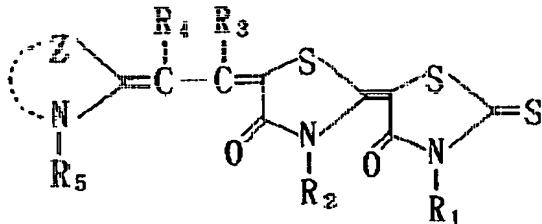
PUBLICATION NUMBER : 05224330  
 PUBLICATION DATE : 03-09-93

APPLICATION DATE : 10-02-92  
 APPLICATION NUMBER : 04023857

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : SANPEI TAKESHI;

INT.CL. : G03C 1/06 G03C 1/22

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC  
SENSITIVE MATERIAL

**ABSTRACT :** PURPOSE: To obtain the photosensitive material high in sensitivity in a red wavelength region and small in residual color stains after development processing and occurrence of black spots even during storage at high temperature by spectrally sensitizing the photosensitive material by a specified spectral sensitizing dye and incorporating a hydrazine derivative in a silver halide emulsion layer and/or its adjacent layer.

**CONSTITUTION:** The photosensitive material is spectrally sensitized by at least one kind of the spectral sensitizing dye selected from formula I to have the photosensitive wavelength region substantially in 600-700nm, and the silver halide emulsion layer and/or its adjacent layer contains the hydrazine derivative. In formula I, Z is an atomic group necessary to form a thiazole, benzo- or naphtho-thiazole, selenazole, benzo- or naphtho-selenazole; and each of R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> is, independently, H, optionally substituted alkyl, or aryl, and at least 2 of them are each an organic group having a water-soluble group.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-224330

(43) 公開日 平成5年(1993)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup> G 0 3 C    1/06 1/22	識別記号 5 0 1	府内整理番号 F I	技術表示箇所
--	---------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平4-23857	(71) 出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日 平成4年(1992)2月10日	(72) 発明者 三瓶 武司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

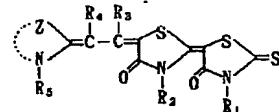
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

## (57) 【要約】

【構成】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式〔I〕から選ばれる少なくとも1種の分光増感色素により分光増感され、かつ該ハロゲン化銀乳剤層及び/又はその隣接層中にヒドラジン誘導体を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成。尚、前記水溶性基のうちの少なくとも1つが、水溶液中でイオン化できる酸及び塩基であって、かつpKaが4~11の水溶性基を有した増感色素であり、さらに前記水溶性基のうちの少なくとも1つがpKaが4以下の水溶性基を有した増感色素であることが好ましい態様である。

## 【化34】

## 一般式〔I〕



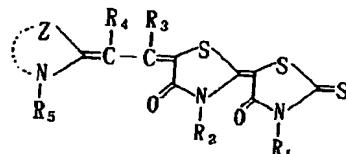
色が少なく、高温下で保存しても黒ボツの発生が少なくかつセーフライト性も良好なハロゲン化銀写真感光材料の提供。

【効果】 赤色波長域に高感度を有し、現像処理後の残

[特許請求の範囲]

[請求項 1] 支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式 [1] から選ばれる少なくとも 1 種の分光増\*

一般式 [I]



[式中、Zはチアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフセレナゾール環を完成するに必要な原子群を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>はそれぞれ同じか又は異なつてもよく水素原子、アルキル基、置換アルキル基又はアリール基を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>のうち少なくとも 2 つは、水溶性基を担持した有機基を有する基を表す。]

[請求項 2] 前記水溶性基のうちの少なくとも 1 つが、水溶液中でイオン化できる酸及び塩基であって、かつpKaが4~11の水溶性基を有した増感色素であることを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

[請求項 3] 前記水溶性基のうちの少なくとも 1 つがpKaが4以下以下の水溶性基を有した増感色素であることを特徴とする請求項 2 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

[発明の詳細な説明]

[0001]

[産業上の利用分野] 本発明は支持体上にハロゲン化銀感光層を有する写真感光材料に関し、更に詳しくは高コントラストが得られる写真感光材料に関する。

[0002]

[発明の背景] 写真製版工程には連続調の原稿を网点画像に変換する工程が含まれる。この工程には、超硬調の画像再現をなしうる写真技術として、伝染現像による技術が用いられてきた。

[0003] 伝染現像に用いられるリス型ハロゲン化銀写真感光材料は、例えば平均粒径が0.2μmで粒子分布が狭く粒子の形も整っていて、かつ塩化銀の含有率の高い(少なくとも50モル%以上)塩化銀乳剤となる。このリス型ハロゲン化銀写真感光材料を亜硫酸イオン濃度が低いアルカリ性ハイドロキノン現像液、いわゆるリス型現像液で処理することにより、高いコントラスト、高鮮鋭度、高解像力の画像が得られる。

[0004] しかしながら、これらのリス型現像液は空気酸化を受けやすいためから保恒性が極めて悪いため、連続使用の際に於いて現像品質を一定に保つことは難しい。

[0005] 上記のリス型現像液を使わずに迅速に、か

(2)

特開平5-224330

\*感色素により分光増感され、かつ該ハロゲン化銀乳剤層及び/又はその隣接層中にヒドラジン誘導体を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

つ高コントラストの画像を得る方法が知られている。例えば特開昭56-106244号公報明細書等に記載されているようなヒドラジン誘導体を用いた方法である。これらの方によれば、保恒性が良く、迅速処理可能な現像液で処理することによっても硬調な画像が得ることが出来る。

[0006] 一方、赤色波長領域で発光する例えはレーザー光源により記録するハロゲン化銀写真感光材料が印刷製版分野や医療分野で頻繁に使われるようになってきた。特に印刷製版分野においては、ファクシミリやカラースキャナフィルムが多数使用されており、光源としては632.8nmに出力波長を有するHe Neレーザーや650~700nmに出力波長を有する発光ダイオード(LED)や670~680nmに出力波長を有する赤色半導体レーザーなどが主に用いられている。

[0007] これらの露光装置は、低コスト、軽量化の観点から平面走査タイプや内面走査タイプが主流になってきている。平面走査タイプや内面走査タイプで露光される場合は、フィルム上でフリンジが出やすいため、硬調な画像が得られる感光材料を使用することが好み。好ましい感光材料のうちの一つとして、前記のようなヒドラジン誘導体と600~700nmに分光増感させるパンクロマチック増感色素を組み合わせた方法を利用することができます。具体的な例としては、特開平2-124560号、同2-125248号、同3-100543号公報明細書等に記載がある。

[0008] ハロゲン化銀写真感光材料には、上記のような赤色光源において高い分光増感特性と併せて、現像処理後の残色汚染性の改良及び感光材料の保存安定性の向上が重要な技術である。

[0009] 特に最近の動向として処理の迅速化、簡素化あるいは低補充化等により、処理時の残色汚染が不十分になりやすい。その結果、性能上支障をきたし、商品価値を損なうという問題が生じている。

[0010] 上記の具体的な例に記載されているパンクロマチック増感色素を用いた感光材料は、残色汚染の除去が不十分であった。また保存時、特に高温下で保存した場合には、未露光部に砂状の欠陥、いわゆる黒ボツが発生しやすく問題であった。

【0011】本発明の一般式〔I〕の増感色素を含有する感光材料は特開平3-171135号に記載されているが、ヒドラジン誘導体を利用した感光材料には言及しておらず、黒ボツ改良技術としての示唆はなく、また一般式〔I〕の増感色素で分光増感された感光材料をヒドラジン誘導体の存在下で現像することがスイス特許677409号に開示されているが、フェニルヒドラジンを現像液に添加した例が記載されているだけで、一般式〔I〕の増感色素で分光増感された感光材料中にヒドラジン誘導体を含有することで研磨でかつ黒ボツが良いことは記載されていない。

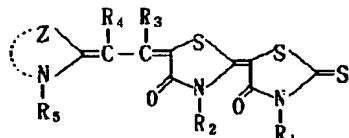
【0012】水溶性基を有する増感色素を添加することで黒ボツを改良することが、特開昭63-108335号公報等に開示されているが、記載されているパンクロ増感色素では安全光によりカブリが上昇するという問題があった。

【0013】さらにパンクロマチック増感色素を用いた場合、赤色域に感光領域を持つため、安全光として450～550nmの青緑域の光を使用するのが通常である。しかしながらパンクロ用の安全光は感光材料の感光波長と重なり、明るくできないため暗室作業に支障があった。

【0014】

【発明の目的】本発明の第1の目的は、赤色波長域に高感度を有し、かつ現像処理後の残色汚染の少ないハロゲ\*

### 一般式〔I〕



【0020】〔式中、Zはチアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール環を完成するに必要な原子群を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>はそれぞれ同じか又は異なってもよく水素原子、アルキル基、置換アルキル基又はアリール基を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>のうち少なくとも2つは、水溶性基を担持した有機基を有する基を表す。〕以下、本発明を詳述する。

【0021】上記一般式〔I〕に於いて、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のうちの少なくとも2つが水溶性基を担持する有機基を表すが、ここで言う水溶性基とは、化合物の構造と生理活性との関係をとらえた所謂構造活性相関にて用いられるHansch法のπ値が負の値を有するものを指す。なお、Hansch法に関してはJ. Med. Chem., 16, 1207(1973)、同20, 304(1979)に詳細に記載されている。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のうちの少なくとも3つが水溶性基を担持する有機基であることが好ましい。

【0022】これらの水溶性基のうち、水溶液中でイオ

\*ン化銀感光材料を提供することにある。

【0015】本発明の第2の目的は、高温下で保存した場合にも黒ボツの発生が少ないハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

【0016】本発明の第3の目的は、安全光すなわちセーフライトに対してカブリの生じにくいハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

【0017】

【発明の構成】本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式〔I〕から選ばれる少なくとも1種の分光増感色素により実質的に600～700nmに感光域を有するように分光増感され、かつ該ハロゲン化銀乳剤層及び／又はその隣接層中にヒドラジン誘導体を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成される。

【0018】尚、前記水溶性基のうちの少なくとも2つが、水溶液中でイオン化できる酸及び塩基であって、かつpKaが4～11の水溶性基を有した増感色素であり、さらに前記水溶性基のうちの少なくとも1つがpKaが4以下以下の水溶性基を有した増感色素であることが好ましい様である。

【0019】

【化2】

化し、かつそのpKaが4以上11以下のものを1つ以上有する色素が好ましい。特に好ましくは1つ以上が4～11で、かつ1つ以上が4以下のpKaを有する有機基が分光感度が優れ、かつ残色汚染が少ない特長を有する。最も好ましくは2つ以上が4～11で、かつ1つ以上が4以下のpKaを有する色素である。

【0023】好ましいpKaを示す具体的な官能基例の1例を下記に示すが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0024】pKaが4～11のもの

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOM、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOM、-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOM、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>COOM、  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>  
pKaが4以下のもの  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>M、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M、-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M  
-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)CH<sub>3</sub>

上記の式中、nは2～4を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基、有機アミン基を表す。

【0025】R<sub>s</sub>は水溶性基であることが好ましい。

【0026】さらに好ましくは、R<sub>s</sub>が水溶性基で、かつR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が共に水溶性基である。

【0027】一般式〔1〕において、R<sub>1</sub>～R<sub>s</sub>の上記以外の置換基としては、アルキル基としては直鎖、分岐、環状のいずれでもよく好ましくは炭素数8までの例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、シクロベンチル、ヘキシリ、シクロヘキシリ、ヘプチル、オクチル基などが挙げられる。

【0028】置換アルキル基の好ましい置換基の例としてはハロゲン原子(例えばクロール、ブローム、フッ素原子など)、ヒドロキシ基、炭素数6～12の单環または2環のアリール基(このアリール基には例えばフェニル基に炭素数4までのアルキル基又はニトロ基、ハロゲン原子などを置換していてもよい)。炭素数4までのアルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基など)、炭素数4までのアシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基でこのベンゼン環にはニトロ基やハロゲン原子などを置換していてもよい)、炭素数4までのアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基など)が挙げられ

る。

【0029】アリール基としては置換基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基で、置換基の例としては炭素数4までのアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基など)を挙げることができる。

【0030】上記一般式〔1〕において $\lambda$ で表わされるチアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール及びナフトセレナゾール環にはそれぞれ分光増感色素に用いられる通常の置換基を有していてもよく、置換基としては例えば上記のR<sub>1</sub>～R<sub>s</sub>に置換されてもよい基と同様のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、ハロゲン原子の他に、スルホニアミド基(例えば炭素数4までのアルキル基を置換したスルホニアミド基など)、カルバモイル基(例えば非置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基など)が好ましく挙げられる。以下に本発明の一般式〔1〕で表わされる分光増感色素の具体例を示すが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0031】

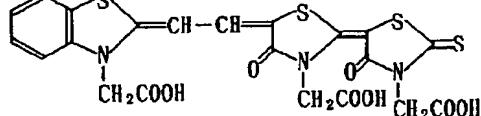
【化3】

特開平5-224330

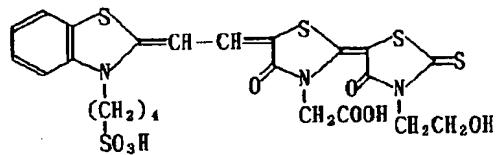
(5)

8

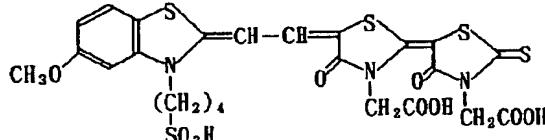
1 - 1  
7



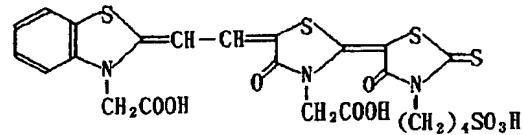
1 - 2



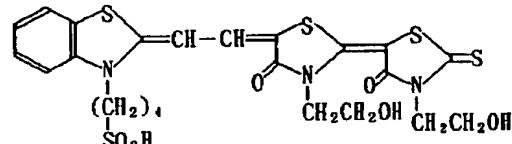
1 - 3



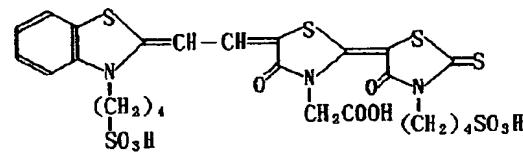
1 - 4



1 - 5



1 - 6

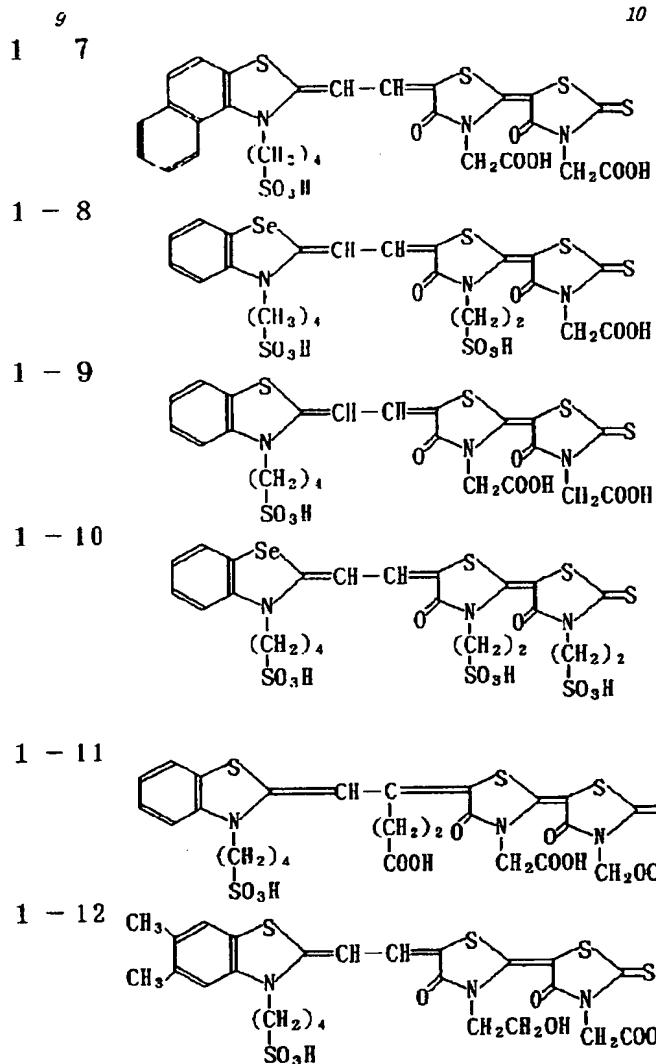


【0032】

【化4】

特開平5-224330

(6)

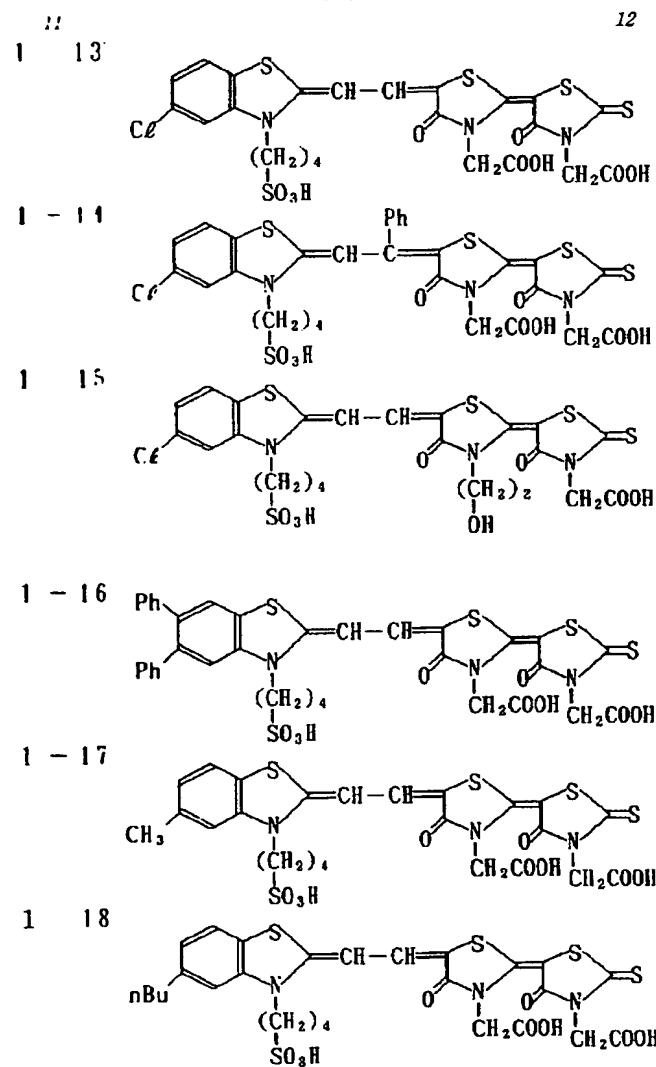


[0033]

[化5]

特開平5-224330

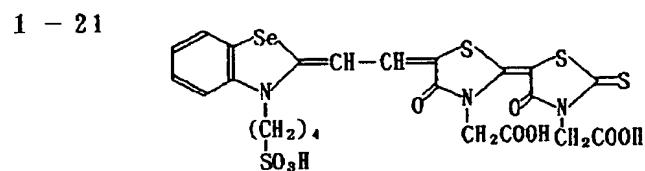
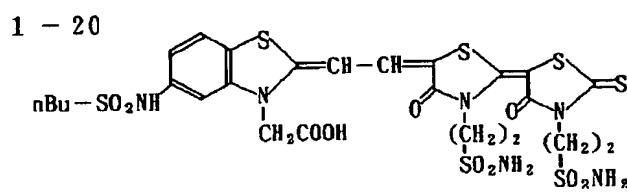
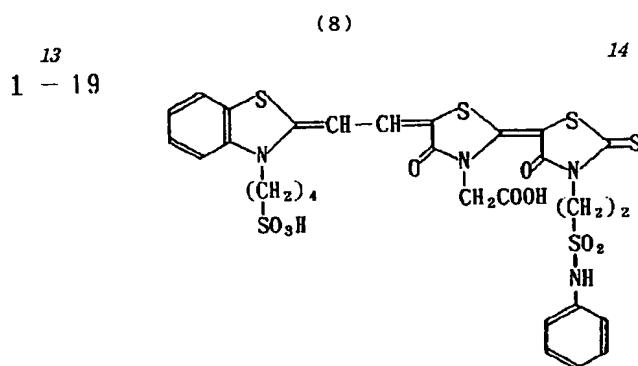
(7)



[0034]

【化6】

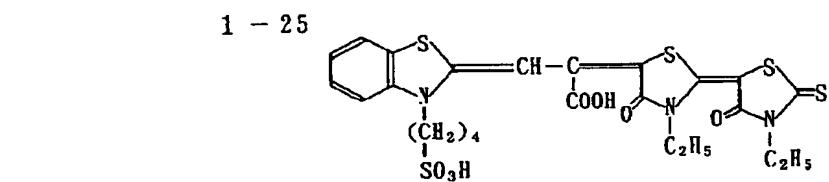
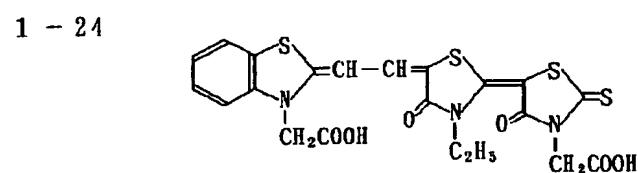
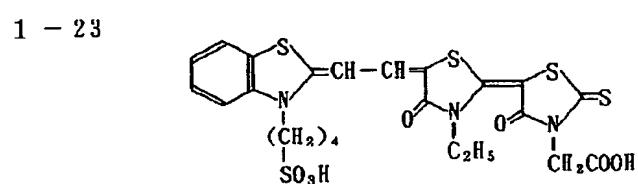
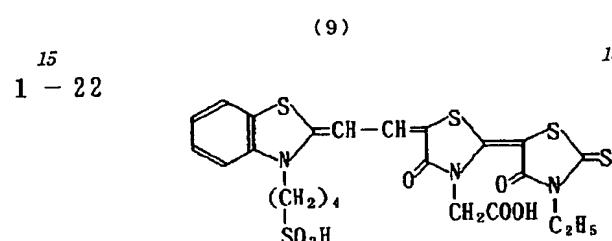
特開平5-224330



【0035】

【化7】

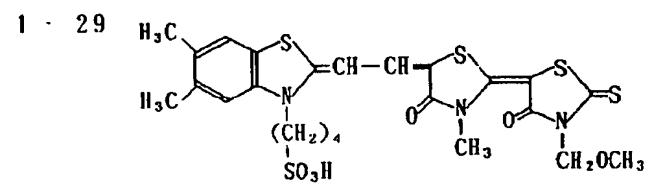
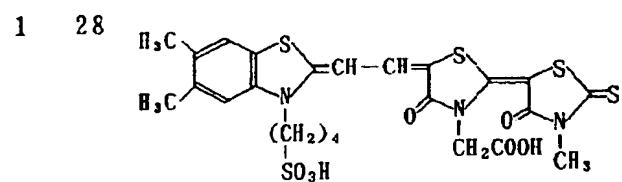
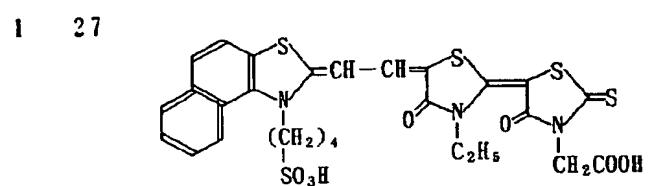
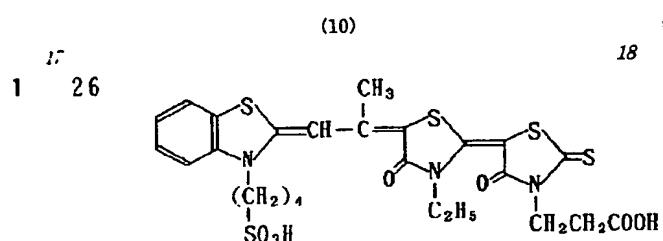
特開平5-224330



【0036】

【化8】

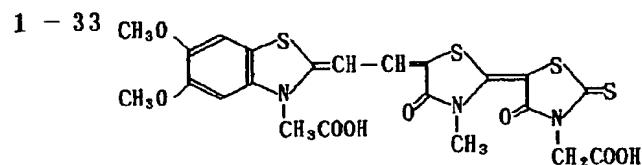
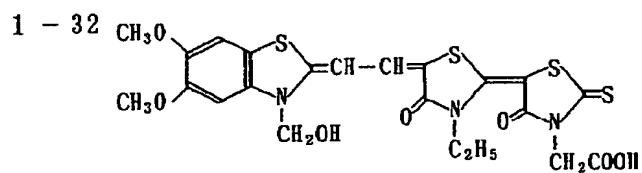
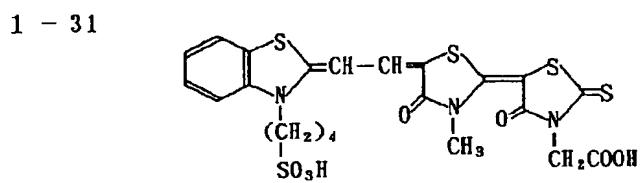
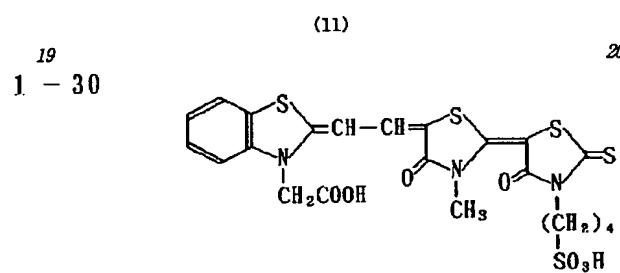
特開平5-224330



[0037]

【化9】

特開平5-224330



[0038]

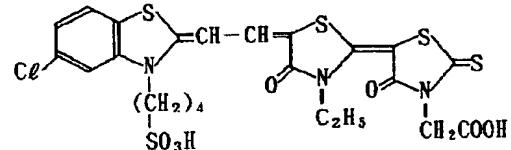
【化10】

(12)

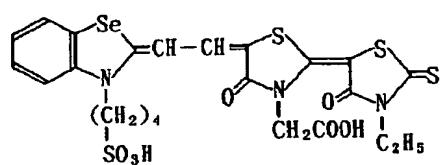
特開平5-224330

<sup>21</sup>  
1 - 34

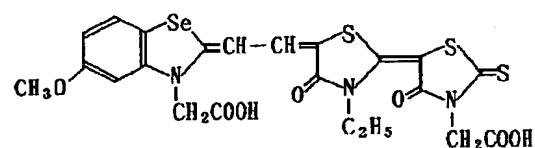
<sup>22</sup>



1 - 35



1 - 36



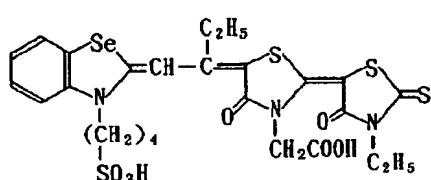
[0039]

【化11】

特開平5-224330

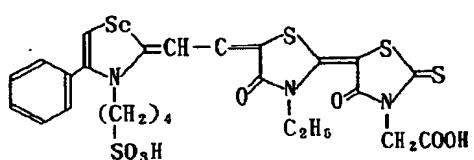
(13)

1 - 37  
23

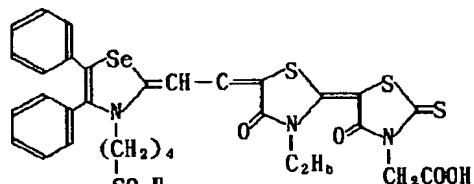


24

1 - 38



1 - 39



【0040】上記のメロシアニン色素は例えば米国特許  
2493747号、同2656351号に記載の方法又はそれに準じた  
合成法により得ることができる。次に本発明に用いられ  
るヒドラジン誘導体としては下記一般式〔H〕で表され  
る化合物であることが好ましい。  
【0041】  
【化12】

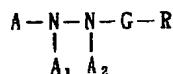
(14)

特開平5-224330

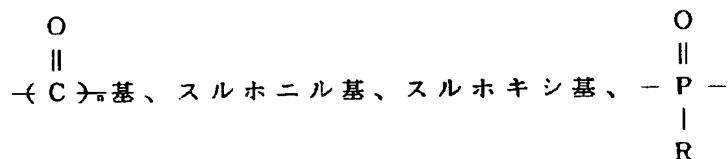
25

## 一般式 (H)

26



式中 A はアリール基、又は硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基を表し、G は



基、又はイミノメチレン基を表し、n は 1 又は 2 の整数を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> はともに水素原子或は一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表し、R は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、カルバモイル基、オキシカルボニル基又は-O-R<sub>4</sub> 基を表し、R<sub>4</sub> はアルキル基又は飽和複素環基を表す。

【0042】本発明においてはこれらのうち更に下記一

般式 (H-a)、(H-b)、(H-c) 又は (H-

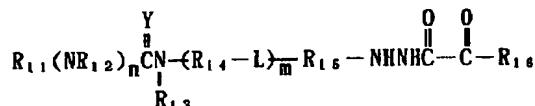
d) で表される化合物が好ましい。

\* 【0043】

【化13】

\*

## 一般式 (H-a)



【0044】上記一般式 (H-a) 中、R<sub>11</sub> および R<sub>12</sub> はそれぞれ水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-シアノエチル基、2-クロロエチル基）、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、ビリジル基、ピロリジル基（例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、α-ヒドロキシナフチル基、シクロヘキシル基、p-メチルシクロヘキシル基、ビリジル基、4-ブロピル-2-ピリジル基、ピロリジル基、4-メチル-2-ピロリジル

基）などを表し、R<sub>13</sub> は水素原子、置換もしくは無置換のベンジル基、アルコキシ基またはアルキル基（例えばベンジル基、p-メチルベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、エチル基、ブチル基）を表し、R<sub>14</sub> および R<sub>15</sub> はそれぞれ 2 個の芳香族基（例えばフェニレン基またはナフチレン基）を表し、Y はイオウ原子または酸素原子を表し、L は 2 個の結合基（例えば-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-、-S<sub>2</sub>NH-、-OCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NH-、-O-、-CH=N-）を表し、R<sub>16</sub> は-NR' R'' または-OR<sub>17</sub> を表し、R'、R'' および R<sub>17</sub> はそれぞれ水素原子、置換もしくは無置換のアル

27

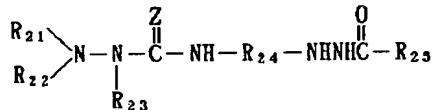
キル基（例えばメチル基、エチル基、ドデシル基）、フェニル基（例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、p-メトキシフェニル基）、ナフチル基（例えば $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基）または複素環基（例えばビリジン、チオフェン、フランの様な不飽和複素環基またはテトラヒドロフラン、スルホランの様な飽和複素環基）を表し、R' と R'' は空素原子と共に環（例えばピペリジン、ビペラジン、モルホリン等）を形成しても良い。

28

\* 【0045】 m および n はそれぞれ 0 または 1 を表す。  
R<sub>21</sub> が -OR<sub>2</sub> を表すとき Y はイオウ原子を表すことが好ましい。

【0046】  
【化14】

## 一般式 [ H - b ]



【0047】 式中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub> および R<sub>23</sub> はそれぞれ水素原子、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基、3-アリールオキシプロピル基）、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、ピリジル基、ピロリジル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）または置換もしくは無置換のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基）を表わす。

【0048】 本発明においては R<sub>24</sub> は水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

【0049】 R<sub>25</sub> は 2 個の芳香族基（例えばフェニレン基、ナフチレン基）を表わし、Z はイオウ原子または酸素原子を表わす。

【0050】 R<sub>25</sub> は置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基を表わし、置換基としてはアルコキシ基、シアノ基、アリール基などが挙げられる。

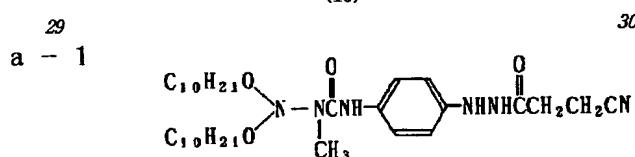
20 【0051】 前記ヒドラジン誘導体は公知の方法により簡単に合成することができるが、例えば特開平2-214850号、同2-47646号、同2-12237号等の記載に準じて合成することができる。

【0052】 上記一般式 [H-a]、[H-b] で表される代表的な化合物を以下に示す。

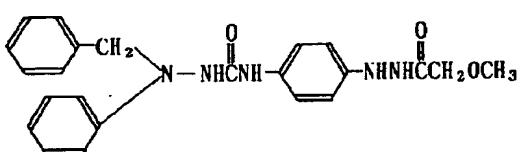
【0053】  
【化15】

特開平5-224330

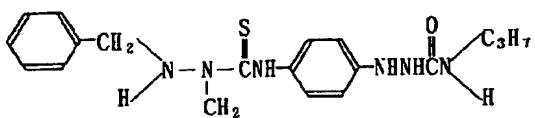
(16)



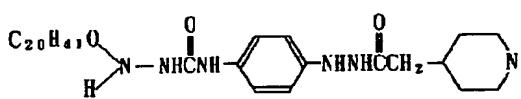
a - 2



a - 7



a - 8



【0054】

【化16】

特開平5-224330

(17)

32

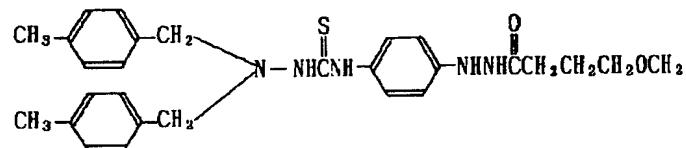
a - 9  
31



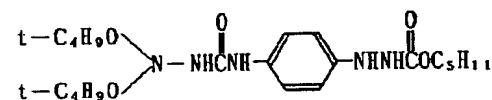
a - 10



a - 3



a - 4

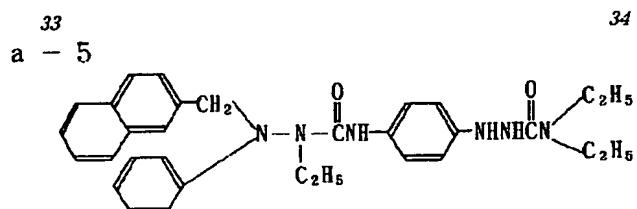


[0055]

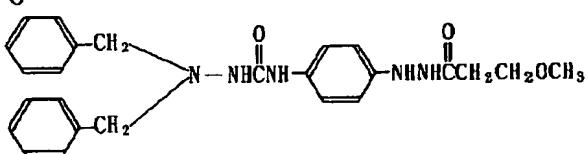
[化17]

(18)

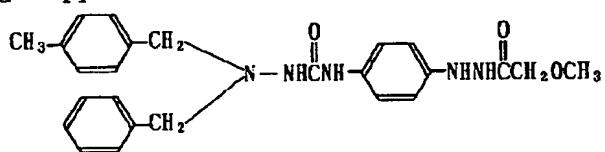
特開平5-224330



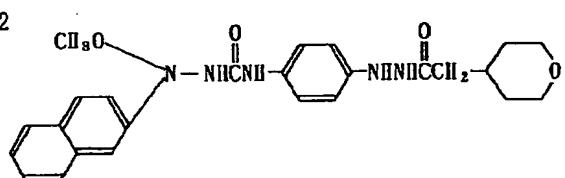
a - 6



a - 11



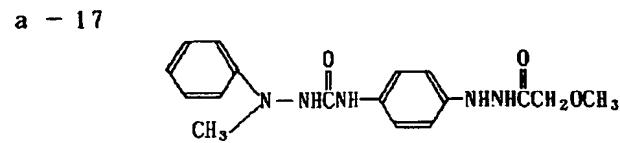
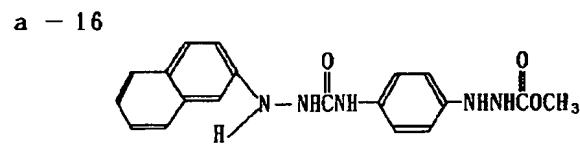
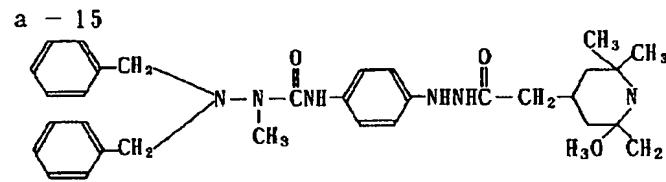
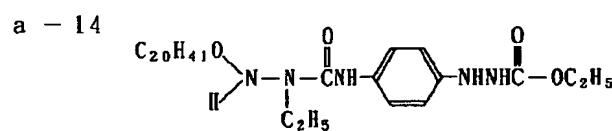
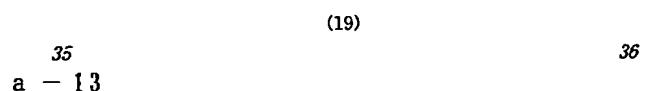
a - 12



【0056】

【化18】

特開平5-224330



[0057]

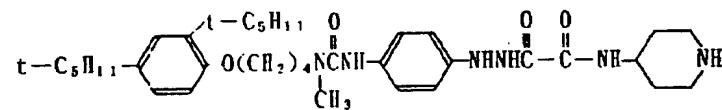
[化19]

特開平5-224330

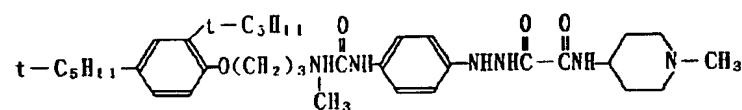
(20)

38

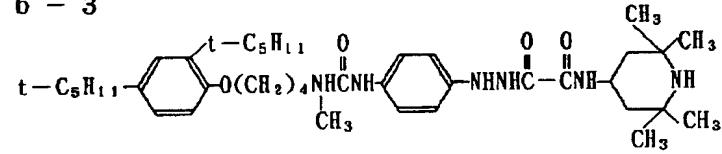
b - 1  
37



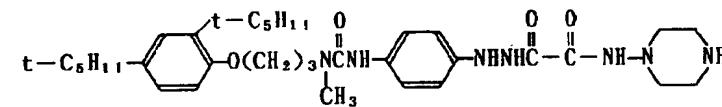
b - 2



b - 3



b - 4



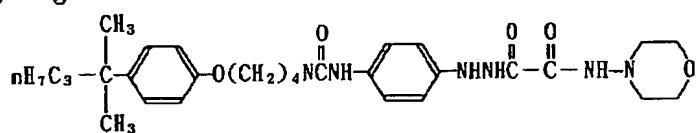
【0058】

【化20】

特開平5-224330

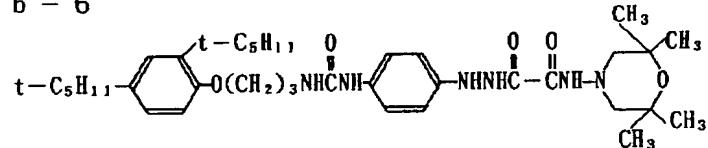
(21)

b - 5  
39

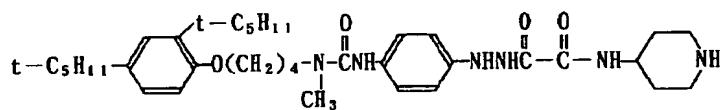


40

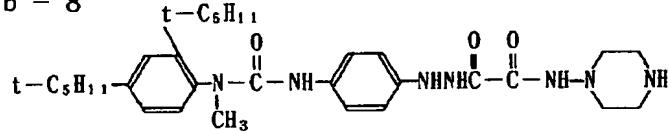
b - 6



b - 7



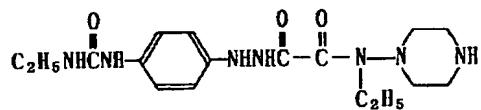
b - 8



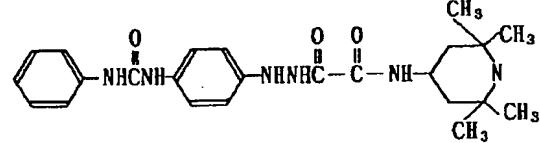
[0059]

【化21】

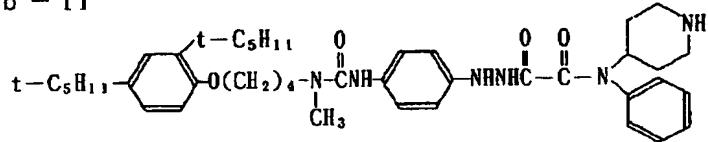
b - 9



b - 10

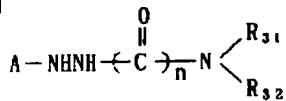


b - 11

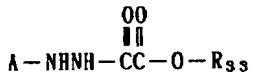


{0060}

### -般式 (H - c)



### .. 般式 (H - d)



〔0061〕式に、A<sub>1</sub>はアーチル基、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも二つを複素環基を表し、nは1又は2の整数を表す。n=1の時、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表し、R<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>は窒素原子と共に環を形成してもよい。n=2の時、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、饱和又は不饱和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表す。ただし n=2 の時、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、饱和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表すものとする。R<sub>23</sub>はアルキニル基又は饱和複素環基を表す。

【0062】一般式 [A] 又は [B] で表される化合物には、式中の -NHNH- の少なくともいずれかの H が置換基で置換されたものを含む。

【0063】 史に詳しく述べると、Aはアリール基（例えば、フェニル、ナフチル等）、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基（例えば、チオフェン、フラン、ベンゾチオフェン、ピラン、等）を表す。

〔0064〕R<sub>31</sub>及びR<sub>32</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基（例えば、メチル、エチル、メトキシエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、ベンジル、トリフルオロエチル等）、アルケニル基（例えば、アリル、ブテニル、ベンテニル、ベンタジエニル等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル、ブチニル、ベンチニル等）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、シアノフェニル、メトキシフェニル等）、複素環基（例えば、ピリジン、チオフエン、フランの様な不飽和複素環基及びテトラヒドロフラン、スルホランの様な飽和複素環基）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、シアノメトキシ等）、アルケニ

ルオキシ基（例えば、アリルオキシ、ブテニルオキシ等）、アルキニルオキシ基（例えば、プロパルギルオキシ、ブチニルオキシ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等）、又はヘテロ環オキシ基（例えば、ピリジルオキシ、ピリミジルオキシ等）を表し、 $n = 1$  の時、 $R_{31}$  と  $R_{32}$  は窒素原子と共に環（例えば、ビペリジン、ビペラジン、モルホリン等）を形成してもよい。

20 してもよい。  
 【0065】ただし  $n=2$  の時、 $R_{31}$  及び  $R_{32}$  のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基又はヘテロ環オキシ基を表すものとする。 $R_{31}$  で表されるアルキニル基及び飽和複素環基の具体例としては、上述したようなものが挙げられる。

【0066】Aで表されるアリール基、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ有する複素環基に、種々

30 の置換基が導入できる。導入できる置換基としては例えばハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、アリールアミノチオカルボニルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアン基などが挙げられる。これらの置換基のうちスルホ

【0067】各一般式中、Aは耐拡散基又はハロゲン化銀吸着促進基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基が好ましい。バラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。

【0068】ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素  
50 基、チオウレタン基、複素環チオアミド基、メルカブト

43

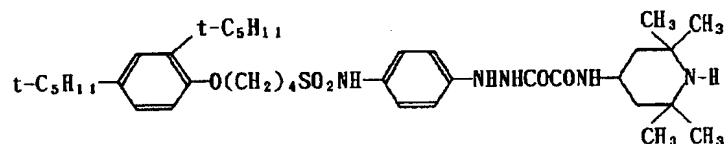
複素環基、トリアゾール基などの米国特許4,385,108号に記載された基が挙げられる。

【0069】一般式 [H-c] 及び [H-d] 中の-NH-のH、即ちヒドラジンの水素原子は、スルホニル基（例えばメタンスルホニル、トルエンスルホニル等）、アシル基（例えば、アセチル、トリフルオロアセチル、エトキシカルボニル等）、オキザリル基（例えば、エトキザリル、ビルボイル等）等の置換基で置換されていてもよく、一般式 [H-c] 及び [H-d] で表される化合物はこのようなものを含む。

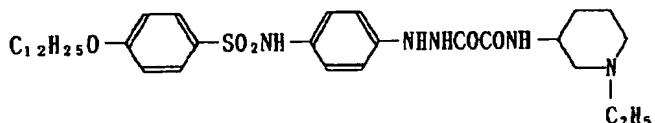
【0070】本発明においてより好ましい化合物は、一般式 [H-c] のn=2の場合の化合物、及び一般式 [H-d] の化合物である。

【0071】一般式 [H-c] のn=2の化合物において\*

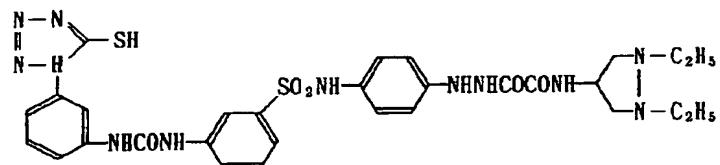
c - 1



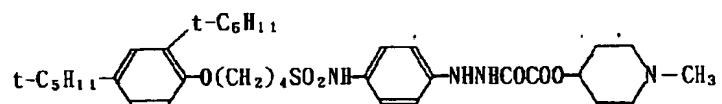
c - 2



c - 3



d - 1



【0075】

44

\* て、R<sub>31</sub> 及びR<sub>32</sub> が水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、飽和又は不飽和複素環基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基であり、かつR<sub>31</sub> 及びR<sub>32</sub> のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽和複素環基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す化合物が更に好ましい。

【0072】上記一般式 [H-c]、[H-d] で表される代表的な化合物としては、以下に示すものがある。但し当然のことであるが、本発明において用い得る一般式 [H-c]、[H-d] の具体的化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0073】具体的化合物例

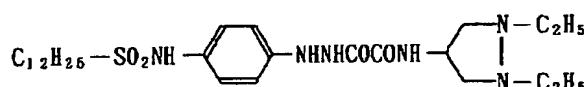
【0074】

【化23】

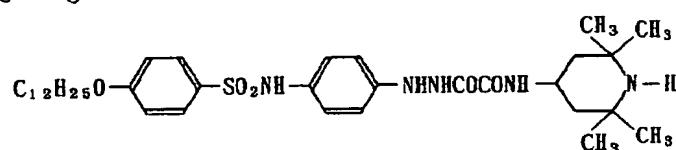
【化24】

(24)

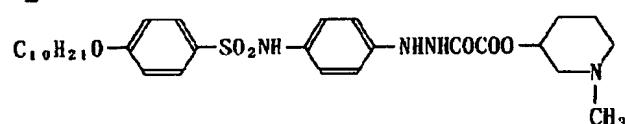
特開平5-224330

c - 4  
45

c - 5



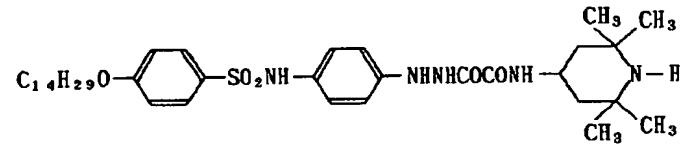
d - 2



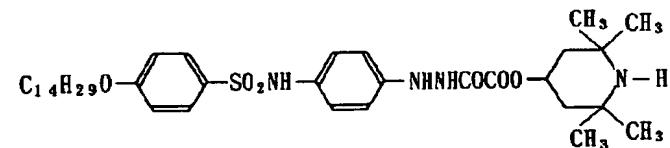
[0076]

\* \* [化25]

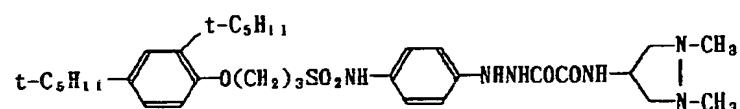
c - 6



d - 3



c - 7

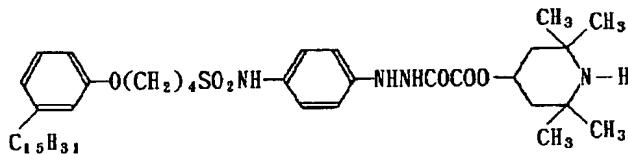


[0077]

[化26]

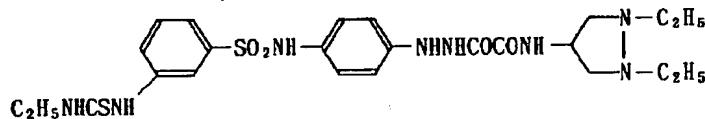
(25)

特開平5-224330

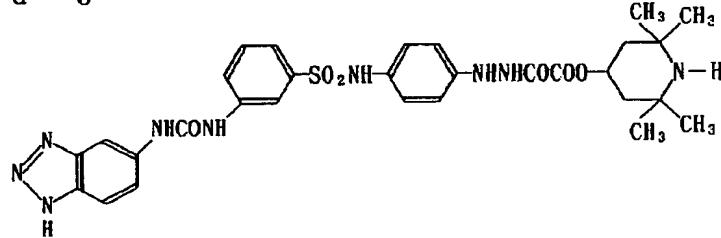
d - 4  
47

48

c - 8



d - 5



【0078】上記以外の具体的化合物としては、特開平2-841号542(4)頁～546(8)頁に記載されている化合物例(1)～(61)及び(65)～(75)がある。

【0079】本発明におけるヒドラジン誘導体は特開平2-841号546(8)頁～550(12)頁に記載されている方法で合成することができる。本発明のヒドラジン誘導体の添加位置はハロゲン化銀乳剤層及び／又は隣接層である。添加量は銀1モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、さらに好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル～ $1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0080】またヒドラジン誘導体として【H-c】又は【H-d】を含有する場合は、特願平2-234203号68頁1行～144頁12行に記載されている造核促進化合物の少なくとも1種を、ハロゲン化銀乳剤層及び／又は支持体上のハロゲン化銀乳剤層側にある非感光性層に含むことが好ましい。

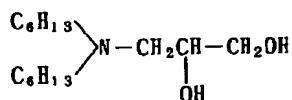
【0081】造核促進剤の代表的具体例として以下に示すものが挙げられる。

【0082】  
【化27】

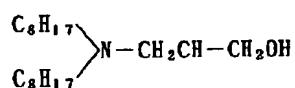
(26)

特開平5-224330

<sup>49</sup>  
N - 1

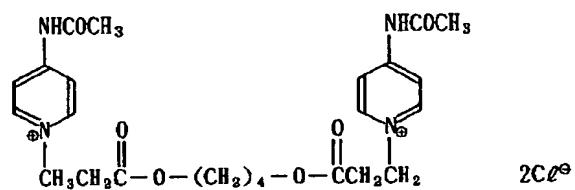


N - 2

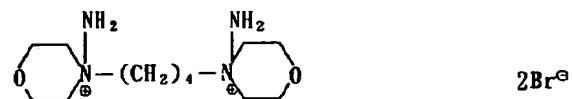


50

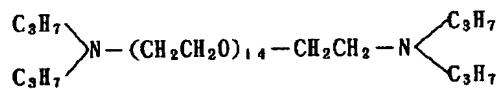
N - 3

2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

N - 4

2Br<sup>G</sup>

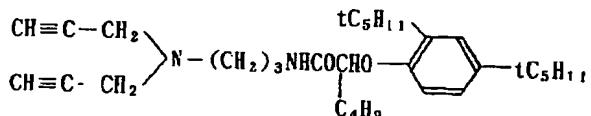
N - 5



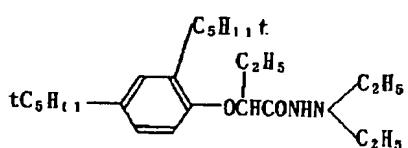
[1228]

[0083]

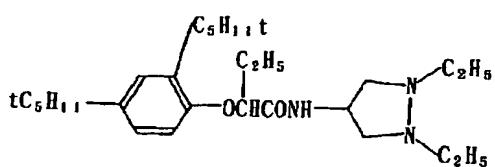
51  
N - 6



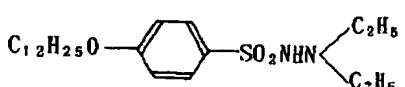
N - 7



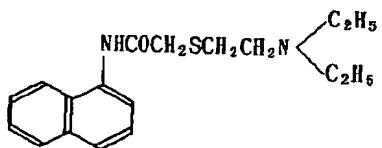
N - 8



N - 9



N - 10



【0084】更に他の具体例としては、特願平2-234203号69頁～72頁に記載されている化合物I-1～I-26、73頁～78頁に記載されている化合物II-1～II-29、80頁～83頁に記載されている化合物III-1～III-25、84頁～90頁に記載されている化合物IV-1～IV-41、92頁～96頁に記載されている化合物V-I-1～V-I-27、98頁～103頁に記載されている化合物V-II-1～V-II-30、105頁～111頁に記載されている化合物V-III-1～113頁～121頁に記載されている化合物VI-I-1～VI-I-44、123頁～135頁に記載されている化合物VI-II-1～VI-II-68及び137頁～143頁に記載されている化合物VI-III-1～VI-III-35の中の上述の代表的具体例以外のものがある。

【0085】本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤（以下ハロゲン化銀乳剤乃至単に乳剤などと称する。）に

は、ハロゲン化銀として例えば臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができるが、好みしくは、塩臭化銀、臭化銀又は4モル%以下の沃化銀を含む沃臭化銀である。

【0086】また（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値）×100で表される変動係数15%以下である単分散粒子が好ましい。粒子形成中及び／又は形成後の過程でCd塩、In塩、Rh塩、Tl塩、Zn塩、Pb塩、Ir塩（銀塩を含む）を添加することが好ましい。特に好みしくはIr塩（錯塩を含む）を添加することである。添加量は銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0087】本発明のハロゲン化銀乳剤には当業界公知の各種技術、添加剤等を用いることができる。

53

【0088】例えば、本発明で用いるハロゲン化銀写真乳剤及びパッキング層には、各種の化学増感剤、色調剤、硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、可塑剤、スベリ剤、現像抑制剤、紫外線吸収剤、イラジエーション防止剤染料、重金属、マット剤等を各種の方法で更に含有させることができる。又、本発明ハロゲン化銀写真乳剤及びパッキング層中にはポリマーラテックスを含有させること\*

## 添加剤種類

1. 化学増感剤
2. 感度上昇剤
3. 分光増感剤  
強色増感剤
4. 増白剤
5. かぶり防止剤および安定剤
6. 光吸収剤、フィルター染料  
紫外線吸収剤
7. ステイン防止剤
8. 色素画像安定剤
9. 硬膜剤
10. バインダー
11. 可塑剤、潤滑剤
12. 塗布助剤、表面活性剤
13. スタチャック防止剤

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる支持体としては、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリスチレン、パライタ紙、ポリオレフィンを塗布した紙、ガラス、金属等を挙げることができる。これらの支持体は必要に応じて下地加工が施される。

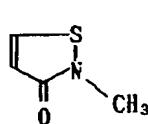
【0091】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は露光後種々の方法、例えば通常用いられる方法により現像処理することができる。

【0092】黑白現像液は、ヒドロキシベンゼン類、アミノフェノール類、アミノベンゼン類等の現像主薬を含むアルカリ溶液であり、その他のアルカリ金属塩の亜硫酸塩、炭酸塩、重亜硫酸塩、特開昭56-106244号に記載されているようなアミノ化合物、臭化物及び沃化物等を含むことができる。現像液のpHは10.2~12.0であることが好ましい。

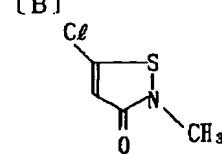
【0093】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。

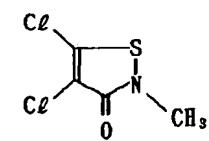
(A)



(B)



(C)



\*ができる。

【0089】これらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロージャ第176巻Item/7643 (1978年12月) および同187巻Item/8716 (1979年11月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【0090】

RD/7643	RD/8716
23頁	648頁右欄
	同上
23~24頁	648頁右欄~
	649頁右欄
	24頁
24~25頁	649頁右欄
25~26頁	649頁右欄~
	650頁左欄
25頁右欄	650頁左~右欄
25頁	651頁左欄
26頁	同上
27頁	650頁右欄
26~27頁	同上
27頁	同上

【0094】実施例1

(ハロゲン化銀乳剤粒子の調製) 奥化銀98モル%、沃化銀2モル%のハロゲン化銀組成を有するハロゲン化銀乳剤を50°C、pA g 7.8、pH 2.0の条件下で調製した。銀イオンおよびハロイドイオンの供給は同時混合法を用い、その際、供給量は形成されたハロゲン化銀粒子の成長に伴い、表面積比例で増大させた。さらに、粒子形成終了直前にK: I: rC l: を銀1モル当たり  $6 \times 10^{-7}$  モル添加し、粒子形成終了後銀1モル当たり0.3モルの沃化カリウムを用いて一部ハロゲン置換を実施した。その後常法により脱塩を行い、下記化合物〔A〕、〔B〕、〔C〕の混合物を含むオセインゼラチン溶液を添加し再分散した。

【0095】得られた乳剤は平均粒径0.2μm、変動係数10%の立方体粒子からなる乳剤であった。本発明の〔I〕で示される化合物又は比較化合物を銀1モル当たり  $4.5 \times 10^{-4}$  モル添加した後、イオウを添加して化学増感を行った。

【0096】

【化29】

55

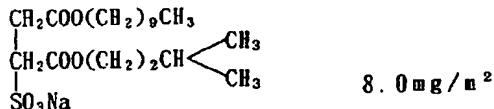
【0097】(ハロゲン化銀写真感光材料の調製)両面に厚さ0.1μmの下塗層(特開昭59-19641号の実施例1参照)を設けた厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の下塗層上に、ト起込み(1)のハロゲン化銀乳剤層をゼラチン量が2.0g/m<sup>2</sup>、銀量3.2g/m<sup>2</sup>になる様に塗設し、さらにその上に下記処方(2)の保護層を得た。

## 処方(1) (ハロゲン化銀乳剤層組成)

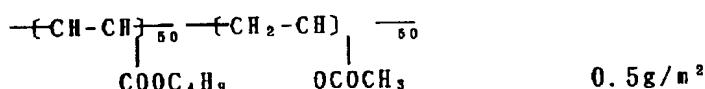
ゼラチン	2.0g/m <sup>2</sup>
ハロゲン化銀乳剤 銀量	3.2g/m <sup>2</sup>
カブリ防止剤: 5-ニトロインダゾール : 1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール	10mg/m <sup>2</sup> 2mg/m <sup>2</sup>
安定剤: 4-メチル-6-ヒドロキシ-1,3,3a, 7-テトラザインデン	30mg/m <sup>2</sup>
ヒドラジン誘導体(表1に示す)	3×10 <sup>-5</sup> モル/m <sup>2</sup>
界面活性剤: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム g/m <sup>2</sup>	0.1

【0099】

S - 1 :

ポリエチレングリコール分子量4000 0.1g/m<sup>2</sup>

ラテックスポリマー:



増感色素:

表1に示すとおり

硬膜剤H-1



【0100】

## 処方(2) (乳剤保護層組成)

ゼラチン	0.9g/m <sup>2</sup>
マット剤: 平均粒径3.5μmのシリカ	10mg/m <sup>2</sup>

【0101】

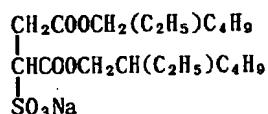
【化31】

(30)

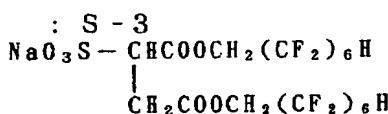
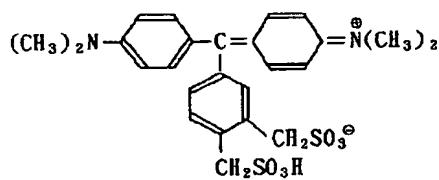
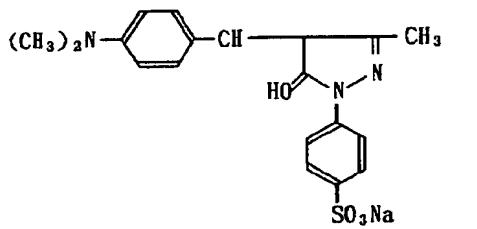
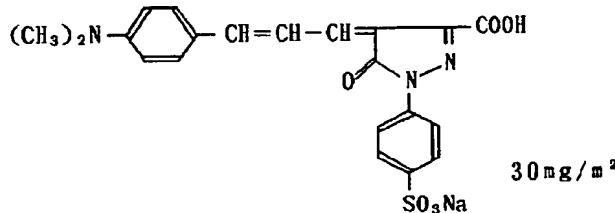
特開平5-224330

57

## 界面活性剤 : S - 2



58

10 g/m<sup>2</sup>2 g/m<sup>2</sup>硬膜剤 : ホルマリン  
処方 (3) (パッキング層組成)30 g/m<sup>2</sup>80 mg/m<sup>2</sup>30 mg/m<sup>2</sup>30 mg/m<sup>2</sup>

[0102]

## ゼラチン

2.4 g/m<sup>2</sup>0.1 mg/m<sup>2</sup>

界面活性剤 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

6.0 mg/m<sup>2</sup>

S - 1 :

処方 (4) (パッキング保護層組成)

## ゼラチン

1 g/m<sup>2</sup>

マット剤 : 平均粒径3.0~5.0 μmのポリメチル

50 mg/m<sup>2</sup>

## メタクリレート

10 mg/m<sup>2</sup>

界面活性剤 : S - 2

25 mg/m<sup>2</sup>

硬膜剤 : グリオキザール

35 mg/m<sup>2</sup>

: H - 1

59

得られた試料について、下記試験方法に従い品質試験を行い、試料の評価をした。その結果を表1に示す。

【0103】(黒ボツ品質性試験方法) 大日本スクリーン(株)製、製版用スキャナーSG747RUにて網点のバターン露光を行った。この試料を下記に示す現像液处方および下記定着液処方による現像液と定着液を投入した迅速処理用自動現像機にて下記の条件で現像処理を行った。

【0104】網点を100倍のルーペで観察し、網点中に全く黒ボツの発生していないものを最高ランク「5」とし、網点中に発生する黒ボツの発生度に応じてランク「4」、「3」、「2」、「1」とそのランクを順次下げて評価するものとした。なお、ランク「1」及び「2」では黒ボツも大きく実用上好ましくないレベルである。

【0105】又得られた試料を、23°C 50%RHの条件で24時間保存後、密閉包装し(保存I)、高温保存条件として55°Cで3日間放置した(保存II)。このサーモ処理した試料を同様に露光、現像定着処理を行った。

【0106】(感度、セーフライト性及び残色の評価) 20 【0112】

得られた試料フィルムを夫々ヘリウム-ネオンレーザー\*

[現像液処方]

重亜硫酸ナトリウム	40g
N-メチル-P-アモノフェノール硫酸塩	350mg
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1g
塩化ナトリウム	5g
臭化カリウム	

1. 2 g

リン酸三ナトリウム

7.5 g

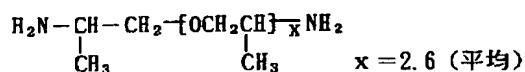
5-メチルベンズトリアゾール	250mg
2-メルカブベンズチアゾール	23mg
ベンズトリアゾール	83mg
ハイドロキノン	29g
ジイソプロピルアミノエタノール	2.3ml
アミン化合物Am-1	0.5ml
水酸化カリウム	使用液のpHを11.6にする量

使用時に水を加えて1Lに仕上げた。

【0113】

【化32】

アミン化合物Am-1



【0114】

[定着液処方]

チオ硫酸アンモニウム(59.5% W/V水溶液)	830ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	515mg
亜硫酸ナトリウム	63g
ホウ酸	22.5g

(32)

特開平5-224330

61		62
酢酸 (90% W/V水溶液)		82g
クエン酸 (40% W/V水溶液)		15.7g
グルコン酸 (50% W/W水溶液)		8.55g
硫酸アルミニウム (18% W/W水溶液)		13ml
グルタルアルデヒド		3g
硫酸	使用液のpHを4.6にする量	

使用時に水を加えて1Lに仕上げた。

## 【0115】 [現像処理条件]

工 程	温 度	時 間	乾 燥	40℃	15秒
現 像	38℃	20秒	10	【0116】	この結果を表1に示す。
定 着	38℃	20秒		【表1】	
水 洗	常温	15秒			

No	〔1〕の化合物		ヒドラジン誘導体 化合物10	感度	残色	セーフライト・カブリ濃度		黒ボツ	備考
	化合物No	化合物No				0分放置	45A30分放置	保存1	保存2
101	D-1	a-6	100	1.5	0.04	0.31	2	1	比較
102	D-2	a-6	60	3	0.04	0.32	4	2	比較
103	D-3	a-6	55	3	0.04	0.29	4	2	比較
104	1-2	a-6	120	4.5	0.04	0.06	5	5	本発明
105	1-3	a-6	125	5	0.04	0.06	5	5	本発明
106	1-9	a-6	125	5	0.04	0.06	5	5	本発明
107	1-21	a-6	125	5	0.04	0.06	5	5	本発明
108	1-31	a-6	130	4	0.04	0.06	4	4	本発明
109	1-9	a-7	125	5	0.04	0.06	5	5	本発明
110	1-9	b-3	140	5	0.04	0.06	4.5	4.5	本発明
111	1-21	b-3	140	5	0.04	0.06	4.5	4.5	本発明
112	1-3	b-7	140	5	0.04	0.06	4.5	4.5	本発明

【0117】

【化33】

(34)

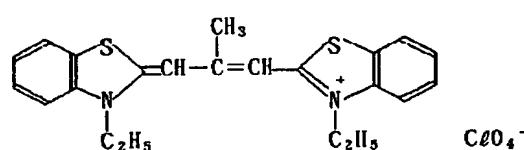
65

特開平5-224330

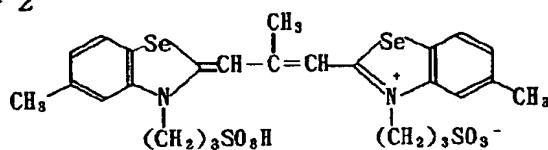
66

## 比較化合物

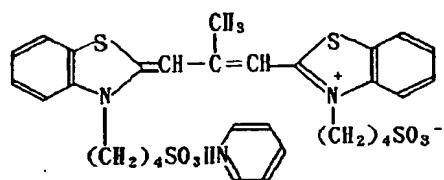
D - 1



D - 2



D - 3



【0118】表1の結果から、本発明の試料は、残色が少なく、セーフライト性も良好で、かつ黒ボツの発生も少ないことがわかる。

【0119】実施例2

30 ハロゲン化銀乳剤層中に造核促進剤N-10を $3 \times 10^{-5}$ モル/ $\text{m}^2$ 添加し、現像液として下記処方にした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0120】

〔現像液処方〕

(組成A)

純水(イオン交換水)	150ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2g
ジエチレングリコール	50g
亜硫酸カリウム(55% W/V水溶液)	100ml
炭酸カリウム	50g
ハイドロキノン	15g
5-メチルベンゾトリアゾール	200ml
1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール	30mg
水酸化カリウム 使用液のpHを10.5にする量	
臭化カリウム	4.5g

(組成B)

純水(イオン交換水)	3ml
ジエチレングリコール	50g
エチレンジアミン四酢酸二カリウム塩	25mg
酢酸(90%水溶液)	0.3ml

67

5-ニトロインダゾール  
1-フェニル-3-ピラゾリドン

68

110mg  
500mg

現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bに溶かし、1lに仕上げて用いた。

【0121】

\* \* 【表2】

No	〔1〕の化合物 化合物No	ヒドラジン誘導体 化合物No	感度	残色 セーフライト	カブリ濃度	黒ボツ	備考	
							0分放置	No50/30分放置
101	D-1	c-8	100	1.5	0.04	0.29	2	1
102	D-2	c-8	60	3	0.04	0.29	4	2
103	D-3	c-8	55	3	0.04	0.27	4	2
104	1-2	c-8	120	4.5	0.04	0.05	5	5
105	1-3	c-8	125	5	0.04	0.05	5	5
106	1-9	c-8	125	5	0.04	0.05	5	5
107	1-21	c-8	125	5	0.04	0.05	5	5
108	1-31	c-8	125	4	0.04	0.05	4.5	4.5
109	1-9	c-1	125	5	0.04	0.05	5	5
110	1-9	c-4	125	5	0.04	0.05	5	5
111	1-21	c-4	125	5	0.04	0.05	5	5
112	1-3	c-3	125	5	0.04	0.05	4	4

【0122】表2の結果からも実施例1と同様に本発明の試料は良好な結果が得られた。

【0123】

【発明の効果】本発明により、赤色波長域に高感度を有

し、現像処理後の残色が少なく、高温下で保存しても黒ボツの発生が少なくかつセーフライト性も良好なハログン化銀写真感光材料を提供することができた。